

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

509,723
OCT 01 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/088380 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: H01M 2/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03639

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2003 (08.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 418.5 12. April 2002 (12.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DARAMIC, INC. [US/US]; 4838 Jenkins Avenue,
North Charleston, SC 29406 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DEITERS, Jörg
[DE/DE]; Helgolandstrasse 37, 22846 Norderstedt (DE).
IHMEIS, Klaus, Heinrich [DE/DE]; Meerweinstrasse
13, 22303 Hamburg (DE).

(74) Anwälte: MUTH, Heinz-Peter usw.; Uexküll & Stolberg,
Beselerstrasse 4, 22607 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BATTERY SEPARATOR WITH IMPROVED OXIDATION STABILITY

(54) Bezeichnung: BATTERIESEPARATOR MIT VERBESSERTER OXIDATIONSSTABILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic polymer-based battery separator, which contains a compound of formula $R(OR^1)_n(COOM^{x+}_{1/x})_m$. In said formula, R represents a non-aromatic hydrocarbon group comprising between 10 and 4,200 carbon atoms, which can be interrupted by oxygen atoms, R^1 represents H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ or $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$, whereby k stands for 1 or 2, M represents an alkali or earth alkaline metal ion, H^+ or NH_4^+ , whereby not all variables of M are defined simultaneously as H^+ , n stands for 0 or 1, m stands for 0 or a whole number from 10 to 1,400 and x stands for 1 or 2. The ratio of oxygen atoms to carbon atoms in the compound according to the aforementioned formula ranges between 1:1.5 and 1:30 and n and m cannot simultaneously represent zero.

(57) Zusammenfassung: Batterieseparator auf Basis von thermoplastischem Polymer, der eine Verbindung gemäss der Formel $R(OR^1)_n(COOM^{x+}_{1/x})_m$ enthält, in der R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, R^1 H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$ ist, wobei k 1 oder 2 ist, M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben, n 0 oder 1 ist, m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und x 1 oder 2 ist, wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen in der Verbindung gemäss der obengenannten Formel im Bereich von 1:1,5 bis 1:30 liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können.



WO 03/088380 A2

UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D - 22607 HAMBURG

Daramic, Inc.
4838 Jenkins Avenue
North Charleston, SC 29406
U.S.A.

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL (- 1992)
DR. ULRICH GRAF STOLBERG (- 1998)

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS
DIPL.-ING. SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD von KAMEKE
DIPL.-BIOL. INGEBORG VOELKER
DR. PETER FRANCK
DR. GEORG BOTH
DR. ULRICH-MARIA GROSS
DR. HELMUT von HEESCH
DR. JOHANNES AHME
DR. HEINZ-PETER MUTH
DR. MARTIN WEBER-QUITZAU
DR. BERND JANSSEN
DR. ALBRECHT von MENGES
DR. MARTIN NOHLEN
MÜNCHEN
DIPL.-ING. LARS MANKE
RECHTSANWALT IN HAMBURG
DR. FRANK DETTMANN

4. April 2003
P 62770/HPM

Batterieseparator mit verbesserter Oxidationsstabilität

Die Erfindung betrifft Separatoren für Blei/Schwefelsäure-Akkumulatoren, im folgenden der Kürze halber Bleiakkumulatoren genannt, die eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit aufweisen.

Bei den heute in Bleiakkumulatoren eingesetzten Separatoren handelt es sich meist um gefüllte, mikroporöse Polyolefinseparatoren. Diese sollen einerseits einen direkten Kontakt und damit Kurzschlüsse zwischen den Elektrodenplatten verhindern, andererseits einen ionischen Stromfluß ermöglichen und diesem einen möglichst geringen Widerstand entgegensetzen. Zusammensetzung und Herstellung solcher Separatoren sind an sich bekannt (vgl. z.B. DE-PS 1 267 423, DE-PS 1 298 712, DE-AS 1 496 123, DE-OS 35 45 615, DE-PS 35 40 718 und DE-PS 36 17 318).

Gemäß US 3,351,495 wird hierzu eine homogene Mischung aus Polyolefin, Füllstoff, Weichmacher und Additiven gebildet und diese zu einer bahnförmigen Schicht geformt. Anschließend werden der Weichmacher und Füllstoffe zumindest teilweise durch Extraktion

- 2 -

entfernt. Als Weichmacher werden Polyethylenglykol, Glycerin und insbesondere Mineralöl verwendet. Zur Verhinderung eines oxidativen Abbaus des Polyolefins bei der Extrusion können die Separatoren darüber hinaus Antioxidationsmittel, wie 4,4-Thio-bis-
5 (6-tert-butyl-m-kresol) und 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol enthalten.

Während des Gebrauchs müssen die Separatoren nicht nur der aggressiven Batteriesäure widerstehen sondern sind darüber hinaus
10 besonders im Bereich der positiven Platte oxidativen Angriffen ausgesetzt, beispielsweise durch hoch oxidatives Bleidioxid und die Bildung von extrem reaktiven nascierenden Sauerstoff und Peroxiden. Hinzu kommt, daß Bleiakkumulatoren immer höheren Umgebungstemperaturen und Zyklenbelastungen ausgesetzt werden,
15 wodurch der oxidative Angriff noch verstärkt wird.

Das zur Produktion der Separatoren häufig eingesetzte Polyethylen verleiht den Separatoren in Verbindung mit geringen Mengen Antioxidans und einer größeren Menge Öl zwar eine gewisse Oxidationsstabilität gegenüber dem aggressiven Medium der Batterie,
20 dennoch kann das Separatormaterial unter erschwerten Einsatzbedingungen langsam oxidativ angegriffen und letztlich zerstört werden, was eine Verschlechterung der mechanischen Stabilität des Separators und die Bildung von Rissen und Löchern zur Folge
25 hat und im ungünstigsten Fall durch Kurzschlüsse die Batterielebensdauer verkürzt.

Zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Batterieseparatoren sind zahlreiche Maßnahmen bekannt. Beispielsweise kann durch
30 eine Erhöhung der Separatordicke, des Molekulargewichts des zur Herstellung des Separators verwendeten Polymers oder eine signifikante Erhöhung des Polymergehalts des Separator der oxidative Abbau des Separators verzögert werden.

35 Eine Vergrößerung der Separatordicke führt jedoch zu deutlich höheren Herstellungskosten und höheren elektrischen Widerständen. Das zur Herstellung von Separatoren üblicherweise verwendete

te ultrahochmolekulare Polyethylen (UHMWPE) weist zudem in der Regel schon ein Molekulargewicht von $5 - 7 \times 10^6$ g/mol auf und eine weitere Erhöhung des Molekulargewichts würde zu erheblichen Prozeßproblemen führen. Außerdem sind kommerziell zwar UHMWPE Typen mit einem Molekulargewicht bis zu etwa 10×10^6 g/mol erhältlich, jedoch werden die Polymerketten dieser UHMWPE Typen bei der Extrusion durch Scherung im Extruder stark abgebaut, wodurch das Molekulargewicht wieder erheblich reduziert wird. Eine Erhöhung des Polymergehalts verschlechtert signifikant die Benetzbarkeit und die Porosität und damit den elektrischen Widerstand des Separators.

Aus dem Stand der Technik ist es auch bekannt, daß die zur Herstellung der Batterieseparatoren verwendeten Prozeßöle die Oxidationsbeständigkeit der Separatoren verbessern können. Der maximale Ölgehalt der Separatoren ist jedoch beschränkt, da auch durch das Öl die Benetzbarkeit und die Porosität des Separators verschlechtert werden.

Die DE 30 04 659 C2 offenbart Separatoren, die Öle mit einem Aromatengehalt von mindestens 40% enthalten. Diese Öle bewirken aufgrund ihrer Zusammensetzung eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Separatoren. Prozeßöle mit hohem Aromatengehalt können jedoch die Bildung von dunklen, häufig klebrigen Ablagerungen im Bleiakкумулятор begünstigen, welche die Innen- und Außenseite des Akkumulatorgehäuses verschmutzen und die Ventilsysteme verstopfen können.

Die Vermeidung solcher Ablagerungen ist Gegenstand der DE 39 22 160 A1, die hierzu die Verwendung von Tensiden, vorzugsweise vom Amid- oder Amintyp offenbart.

Die JP 02155161 A offenbart die Verwendung einer Kombination aus paraffinischem Öl, Antioxidans und einem Peroxidzerstörer auf Basis von Phosphorsäure zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Batterieseparatoren bei hohen Temperaturen. Hierdurch wird jedoch kein Schutz vor der oxidierenden Wirkung von nascie-

rendem Sauerstoff oder des Bleidioxids der positiven Elektrodenplatte erzielt.

Die JP 07130348 A offenbart Separatoren, die Mineralöl in Kombination mit einem Phenolharz enthalten.

Zur Verbesserung der Oxidationsstabilität von Taschenseparatoren wird in der US 5,384,211 und der JP 10031992 A eine Erhöhung des Ölgehalts in der Faltenkante und entlang der Verschweißungskante vorgeschlagen.

Die JP 08203493 A offenbart das Beschichten der Kanten von Separatoren mit einem isolierenden Harz, um den oxidativen Angriff zu unterdrücken.

Die JP 2000133239 A beschreibt das Beschichten des oberen Teils des Separators, der im Kontakt mit dem Rahmen und der Elektrodenfahne der positiven Platte steht, mit einem Schmelzklebstoff.

Die Herstellung der obigen Separatoren kann mit der heutigen Technik nicht kontinuierlich erfolgen und ist damit aufwendig und teuer. Außerdem wird nur eine partielle Verbesserung der Oxidationsstabilität erzielt.

Es ist üblich, Separatoren zumindest einseitig mit Längsrippen zu versehen, um einen direkten Kontakt des Separatorblatts mit der positiven Elektrodenplatte und damit eine vorzeitige oxidative Zerstörung zu verhindern.

Die JP 04167356 A und die JP 2000182593 A offenbaren Separatoren, die zusätzliche Rippen im Bereich der Verschweißungskanten der Separatoren aufweisen, um die Bildung von Rissen durch Oxidation in diesem Bereich gezielt zu verhindern.

Die JP 09097601 A offenbart auf besondere Art profilierte Separatoren, die das an der positiven Platte entstehende Gas schnell-

ler entweichen lassen und damit dessen oxidierende Wirkung auf den Separator reduzieren sollen.

Die JP 04190554 A beschreibt den Zusatz von Glasfasern zu dem Separatormaterial, um eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Separators durch Oxidation zu verzögern. Das Einbringen von Glasfasern in den Separator durch Extrusion ist jedoch schwierig, da Glasfasern einerseits nur schwer in dem Separatormaterial dispergierbar sind und andererseits während der Extrusion leicht brechen und die Extrudersiebe verstopfen. Zudem sind glasfaserhaltige Separatoren wenig flexibel und neigen bei mechanischer Belastung zum Brechen.

Trotz erheblicher Bemühungen kann keine der bisherigen Maßnahmen zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Batterieseparatoren in jeder Hinsicht befriedigen.

Aus der US 4,024,323 sind Batterieseparatoren bekannt, bei denen mindestens 40 % des zur Herstellung von Separatoren verwendeten ultrahochmolekularen Polyethylens durch ein Copolymer aus einem Olefin und (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus einem Polyolefin mit niedrigem Molekulargewicht und einem Polymer von (Meth)acrylsäure ersetzt sind. Hierdurch soll die Extrusionsgeschwindigkeit erhöht und die Einbindung des Füllstoffs in das Polymer verbessert werden. Der Austausch von mindestens 40 % des ultrahochmolekularen Polyethylen durch niedermolekulare Polymere ist jedoch nachteilig, da er zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Separators führt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Batterieseparatoren mit hoher Oxidationsstabilität zur Verfügung zu stellen, die einfach und kostengünstig herzustellen und die vollflächig gegen Oxidation geschützt sind.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Batterieseparatoren gelöst, die eine Verbindung mit der Formel (I)

- 6 -



enthalten, in der

- 5 R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 4200 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 13 bis 4200 ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
- R¹ H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$, vorzugsweise H ist, wobei k 1 oder 2 ist,
- 10 M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H⁺ oder NH₄⁺ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H⁺ haben,
- n 0 oder 1 ist,
- m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
- x 1 oder 2 ist,

15 wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen in der Verbindung gemäß Formel (I) im Bereich von 1:1,5 bis 1:30 liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können. Vorzugsweise ist jedoch nur eine der Variablen n und m von null verschieden.

20

Unter nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffresten werden Reste verstanden, die keine aromatischen Gruppen enthalten oder selbst eine solche darstellen. Die Kohlenwasserstoffreste können durch Sauerstoffatome unterbrochen sein, d.h. eine oder mehrere Ethergruppen enthalten.

25

R ist vorzugsweise ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. Ganz besonders bevorzugt sind gesättigte, unvernetzte Kohlenwasserstoffreste.

30

Es wurde überraschend gefunden, daß durch die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung von Batterieseparatoren diese wirksam gegen oxidative Zerstörung geschützt werden können.

35

Bevorzugt sind Batterieseparatoren die eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthalten, in der

- 5 R ein Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 180, vorzugsweise 12 bis 75 und ganz besonders bevorzugt 14 bis 40 Kohlenstoffatomen, der durch 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 8 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, besonders bevorzugt ein Kohlenwasserstoffrest der Formel $R^2 - [(OC_2H_4)_p (OC_3H_6)_q]$ - ist, in der
- 10 R^2 ein Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 25, besonders bevorzugt 14 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
- p eine ganze Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 4 ist und
- 15 q eine ganze Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 4 ist,
- wobei solche Verbindungen besonders bevorzugt sind, bei denen die Summe von p und q 0 bis 10, insbesondere 0 bis 4 ist,
- 20 n 1 ist und
- m 0 ist.

Die Formel $R^2 - [(OC_2H_4)_p (OC_3H_6)_q]$ - ist so zu verstehen, daß auch solche Verbindungen erfaßt werden, bei denen die Reihenfolge der

25 in eckigen Klammern stehenden Gruppen von der gezeigten abweicht. Beispielsweise sind erfindungsgemäß Verbindungen geeignet, bei denen der in Klammern stehende Rest durch alternierende (OC_2H_4) - und (OC_3H_6) -Gruppen gebildet wird.

30 Als besonders vorteilhaft haben sich Additive erwiesen bei denen R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 10 bis 20, vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen ist. OC_2H_4 steht vorzugsweise für OCH_2CH_2 , OC_3H_6 für $OCH(CH_3)CH_2$ und/oder $OCH_2CH(CH_3)$.

35 Als bevorzugte Additive sind insbesondere Alkohole ($p=q=0$; $m=0$), wobei primäre Alkohole besonders bevorzugt sind, Fettalkoholethoxylate ($p=1$ bis 4, $q=0$), Fettalkoholpropoxylate ($p=0$; $q=1$ bis

- 8 -

4) und Fettalkoholalkoxylate ($p=1$ bis 2 ; $q=1$ bis 4) zu nennen, wobei Ethoxylate primärer Alkohole bevorzugt sind. Die Fettalkoholalkoxylate sind beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Alkohole mit Ethylenoxid oder Propylenoxid zugänglich.

5

Als besonders vorteilhaft haben sich Additive des Typs $m=0$ erwiesen, die in Wasser und Schwefelsäure nicht oder nur schwer löslich sind.

10

Weiter bevorzugt sind Batterieseparatoren, die eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthalten, in der

R ein Alkanrest mit 20 bis 4200, vorzugsweise 50 bis 750 und ganz besonders bevorzugt 80 bis 225 Kohlenstoffatomen ist,

15

M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ , insbesondere ein Alkalimetallion, wie Li^+ , Na^+ und K^+ , oder H^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben,

n 0 ist,

20

m eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und

x 1 oder 2 ist.

Hier sind als geeignete Additive insbesondere Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren und Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere zu nennen, deren Säuregruppen zumindest teilweise, d.h. vorzugsweise zu 40 %, besonders bevorzugt zu 80 % neutralisiert sind. Die Prozentangabe bezieht sich auf die Anzahl der Säuregruppen. Ganz besonders bevorzugt sind Poly(meth)acrylsäuren, die vollständig in der Salzform vorliegen. Unter Poly(meth)acrylsäuren werden Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren und Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere verstanden. Bevorzugt sind Poly(meth)acrylsäuren und insbesondere Polyacrylsäuren mit einer mittleren molaren Masse M_v von 1.000 bis 100.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.000 bis 15.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt 1.000 bis 4.000 g/mol. Das Molekulargewicht der Poly(meth)acrylsäurepolymere und -copolymere wird durch die Bestimmung der

35

Viskosität einer 1-%igen, mit Natronlauge neutralisierten, wäßrigen Lösung des Polymers ermittelt (Fikentsche Konstante).

Weiter geeignet sind Copolymere der (Meth)acrylsäure, insbesondere Copolymere, die neben (Meth)acrylsäure, Ethylen, Maleinsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Comonomer enthalten. Bevorzugt sind Copolymere, die mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% des (Meth)acrylsäuremonomere enthalten, wobei die Prozentangaben auf der Säureform der Monomere bzw. Polymere basieren.

Zur Neutralisation der Polyacrylsäurepolymere und -copolymere eignen sich besonders Alkali- und Erdalkalimetallhydroxyde, wie Kaliumhydroxyd und insbesondere Natriumhydroxyd.

Erfindungsgemäß geeignete Additive sind bekannt und im Handel erhältlich.

Neben den genannten Additiven können die Separatoren alternativ oder zusätzlich Verbindungen enthalten, die die erfindungsgemäßen Additive bilden können. Bevorzugt sind solche Verbindungen, die beim bestimmungsgemäßen Gebrauch der Separatoren geeignete Additive freisetzen, beispielsweise bei der Hydrolyse durch die Batteriesäure. Besonders geeignete Substanzen dieses Typs sind Ester, die OH-gruppenhaltige Verbindungen der Formel (I) bilden. Hierzu zählen z.B. Phthalsäureester der oben genannten Alkohole.

Die Batterieseparatoren können auf verschiedene Weisen mit dem oder den Additiven versehen werden. Die Additive können z.B. auf den fertigen (d.h. nach der Extraktion) Separator aufgebracht oder der zur Herstellung des Separators verwendeten Mischung zugesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Additiv oder eine Lösung des Additivs auf die Oberfläche des Separators aufgetragen. Diese Variante eignet sich insbesondere zum Aufbringen von nicht hitzestabilen Additiven und Additiven, die in dem zur anschließenden Extraktion verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen

Additive eignen sich besonders niedermolekulare Alkohole, wie Methanol und Ethanol, sowie Mischungen dieser Alkohole mit Wasser. Der Auftrag kann auf die der negativen Elektrode zugewandten Seite, die der positiven Elektrode zugewandten Seite oder auf beiden Seiten des Separators erfolgen. Bei einseitigem Auftrag ist ein Aufbringen auf die der positiven Elektrodenplatte zugewandten Seite des Separators bevorzugt.

Der Auftrag kann auch dadurch erfolgen, daß der Batterieseparator in das Additiv oder eine Lösung des Additivs eingetaucht und das Lösungsmittel gegebenenfalls anschließend entfernt wird, z.B. durch Trocknen. Auf diese Weise läßt sich das Aufbringen des Additivs z.B. mit der bei der Separatorherstellung häufig angewendeten Extraktion kombinieren.

Eine weitere bevorzugte Möglichkeit ist das Einmischen des oder der Additive in die zur Herstellung der Batterieseparatoren verwendete Mischung von thermoplastischem Polymer und gegebenenfalls Füllstoffen und anderen Zusatzstoffen. Die additivhaltige homogene Mischung wird anschließend zu einem bahnförmigen Material geformt. Da dies gewöhnlich durch Extrusion bei erhöhter Temperatur geschieht, eignen sich hierzu besonders schwer flüchtige und hitzestabile Additive, die in dem zur Extraktion verwendeten Lösungsmittel schwer löslich sind, wie Polyacrylsäurepolymere und -copolymere bzw. deren Salze.

Die Additive können allein oder als Mischung von zwei oder mehreren Additiven verwendet werden. Auch Mischungen von einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Additive mit grenzflächenaktiven Stoffen, Entschäumern und anderen Zusatzstoffen können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Additive werden vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 1,5 bis 4,0 Gew.-% und insbesondere von 2,0 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Separators nach der Extraktion, verwendet.

Die zur Herstellung der Separatoren verwendeten Additive weisen vorzugsweise einen hohen Siedepunkt auf. Als besonders geeignet haben sich Additive mit einem Siedepunkt von 250 °C oder mehr erwiesen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Additive eignen sich zur Kombination mit allen Separatoren, die oxidativen Angriffen zugänglich sind, insbesondere zur Kombination mit Separatoren auf der Basis thermoplastischer Kunststoffe. Ganz besonders bevorzugt sind Separatoren, die neben thermoplastischem Kunststoff weiterhin Füllstoff und Öl enthalten.

Vorzugsweise werden die Additive mit Separatoren auf der Basis von Polyolefinen kombiniert, besonders bevorzugt füllstoffhaltigen Polyolefinen, die durch Heißverformung, wie Extrusion oder Pressen, und anschließende Extraktion herstellbar sind. Die Additive eignen sich jedoch auch zum Schutz von Separatoren, die Polyolefinfäden oder -fasern enthalten, z.B. Separatoren in Form von Vliesen.

Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylene, wobei im Rahmen der Erfindung ultrahochmolekulares Polyethylen besonders bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt ist ultrahochmolekulares Polyolefin mit einem mittleren gewichtsmäßigen Molekulargewicht von mindestens 300.000, vorzugsweise mindestens 1.0×10^6 und besonders bevorzugt mindestens 5.0×10^6 g/mol.

Das Molekulargewicht des Polyethylens wird mit der Margolies Gleichung bestimmt: $M = 5,37 \times 10^4 [\eta]^{1,49}$; mit η = reduzierte spezifische Viskosität in dl/g (Josef Berzen, CZ Chemie-Technik, 3. Jahrgang (1974) Nr. 4, S. 129).

Geeignet sind aber auch Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Hexylen-Copolymer, Ethylen-Buten-Copolymere, Propylen-Buten-Copolymere und Ethylen-Propylen-Buten-Copolymere.

- 12 -

Die erfindungsgemäßen Separatoren enthalten vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% Polymer, insbesondere ultrahochmolekulares Polyethylen, bezogen auf die Summe der Massen von Füllstoff und Polymer.

Ein erfindungsgemäß bevorzugter Füllstoff ist SiO_2 , ganz besonders bevorzugte Füllstoffe sind amorphe Fällungskieselsäuren. Als Füllstoffe eignen sich weiterhin Oxide und Hydroxide des Siliciums, Aluminiums und Titans sowie Glimmer, Talkum, Silikate und Glaskugeln. Füllstoffe diesen Typs werden beispielsweise in der US 3,351,495 und der DE 14 96 123 A offenbart.

Die erfindungsgemäßen Separatoren weisen vorzugsweise einen Füllstoffgehalt von 0 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 85 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% auf, bezogen auf die Summe der Massen an Füllstoff und Polymer, wobei als Füllstoff vorzugsweise ausschließlich Kieselsäure verwendet wird.

Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer beträgt vorzugsweise 0 bis 9,0, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,7 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 4,0.

Als weitere Zusatzstoffe kommen insbesondere extrahierbare Öle zum Einsatz, die einerseits als Weichmacher und andererseits als Porenbildner dienen. Besonders geeignet sind die in der DE 12 67 423 A offenbarten Flüssigkeiten, wie z.B. Prozeßöle. Unter Ölen oder Prozeßölen werden vorzugsweise Mineralöle verstanden. Der Ölgehalt im Separator beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Separators nach der Extraktion.

Außer den zuvor genannten Hauptbestandteilen können die Separatoren weitere übliche Bestandteile wie Ruß, Antioxidantien, wie z.B. Alkyliden-Bisphenole, Gleitmittel, andere Füllstoffe wie

z.B. Talkum usw. und gegebenenfalls auch andere Polymere in mehr oder weniger untergeordneter Menge enthalten. Ruß wird vorzugsweise in einer Menge von maximal 5 Gew.-%, die übrigen Zusatzstoffe vorzugsweise in einer Menge von maximal 2 Gew.% verwendet, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des fertigen Separators.

Zur Herstellung der Separatoren werden die genannten Materialien in üblicher Weise sorgfältig vermischt und dann unter Erwärmung zu einem bahnförmigen Material geformt. Aus diesem wird dann z.B. mit einem organischen Lösungsmittel, wie Hexan, das Öl so weit extrahiert, daß die gewünschte Porosität erzielt wird. Schließlich wird das Separatormaterial der gewünschten Anwendungsform entsprechend zugeschnitten, d.h. vorzugsweise auf die endgültige Breite geschnitten, zu Rollen von etwa 1000 Metern Länge aufgewickelt und verpackt. Die Oberflächen des Separators können glatt, gerippt oder in anderer Weise beliebig geformt sein. Die Zusammensetzung und Herstellung von Batterieseparatoren ist aus dem oben genannten Stand der Technik hinlänglich bekannt. Soweit die erfindungsgemäß verwendeten Additive in dem Extraktionsmittel löslich oder mit diesem extrahierbar sind, werden sie vorzugsweise nach dem Extraktionsschritt auf den Separator aufgetragen. Die Additive können aber auch dem Extraktionsmittel zugesetzt und so bei der Extraktion auf den Separator aufgebracht werden.

Angewendet werden die Separatoren meist in Form von Taschen, in welche die positiven oder negativen Elektrodenplatten eingesetzt werden. Die getaschten Elektrodenplatten werden dann mit entgegengesetzt geladenen, nicht getaschten Elektrodenplatten, zu Plattenblöcken zusammengefügt und in einen Blockkasten eingesetzt. Nach dem Füllen mit Schwefelsäure und dem Verschließen mit einem Blockdeckel ist der Bleiakkumulator vollständig.

Gegenstand der Erfindung sind auch Blei-Schwefelsäure-Akkumulatoren mit mindestens zwei entgegengesetzt geladenen Elektroden-

platten, die mindestens einen Batterieseparator mit einem der erfindungsgemäßen Additive enthalten.

5 Abgesehen von den erfindungsgemäß verwendeten Additiven handelt es sich bei den Akkumulatoren um übliche Blei/Schwefelsäure-Akkumulatoren mit herkömmlichen Elektroden und Schwefelsäure als Elektrolyt. Vorzugsweise handelt es sich um Starterbatterien für Kraftfahrzeuge. Das Gehäuse kann aus allen üblichen Materialien bestehen, z.B. Polypropylen, Hartgummi, Acrylglas, Polystyrol,
10 Glas usw.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

15 Beispiele

Beispiele 1 - 7:

20 Verwendung von 1-Dodecanol als Additiv zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

25 In den Beispielen werden, wenn nicht anders angegeben Batterie-separatoren auf der Basis von Polyethylen (UHMWPE) und Fällungs-kieselsäure verwendet. Die Separatoren wurden gemäß der US 3,351,495 auf einem Extruder hergestellt und nach der Extrusion mit Hexan auf einen Ölgehalt im Grundblatt von ca. 12 Gew.-% extrahiert. Das eingesetzte Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu
30 Polymer ist in den jeweiligen Beispielen angegeben.

35 Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Additive wurde ein standardisierter Oxidationstest verwendet (PEROX 80 Test), der weitgehend der von der BCI (Battery Council International) empfohlenen Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Batterieseparatoren entspricht (TM-3.229: Standard test method to determi-

ne resistance of battery separator to oxidative degradation using hydrogen peroxide in sulfuric acid as oxidizing medium).

Hierzu wurden Probenkörper aus dem Separatormaterial bei 80 °C für unterschiedliche Zeiträume mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid behandelt und die Dehnung des Materials vor und nach dem Test verglichen. Die Abnahme der Dehnbarkeit ist ein Maß für den Abbau und die Vernetzung, d.h. die oxidative Zerstörung des Polymers. Als Vergleich dienten Separatoren ohne erfindungsgemäße Additive, die unter identischen Bedingungen getestet wurden.

Die Probenkörper waren der DIN 53455 entsprechend hundeknochenförmig. Die Oxidationslösung wurde immer frisch zubereitet und bestand aus 360 ml Schwefelsäure der Dichte 1,28 g/cm³, 35 ml Schwefelsäure der Dichte 1,84 g/cm³ und 105 ml 35 %-iger Wasserstoffperoxidlösung. Die Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge unter Rühren langsam miteinander gemischt und dann in einem verschlossenem Glasgefäß im Wasserbad auf 80 °C erwärmt. Es wurden jeweils zwei Probenhalter mit je fünf Probenkörpern in Lösung eingebracht und für die gewünschte Testdauer in der Lösung belassen. Anschließend wurden die Proben mit lauwarmen Wasser säurefrei gewaschen und die Dehnung gemessen. Hierzu wurden die Probenkörper mit einer Prüfgeschwindigkeit von 300 mm/min bis zum Zerreißen gestreckt. Es wurde die Dehnung quer zur Maschinenrichtung (cross machine direction, CMD) gemessen (CMD-Dehnung). In den folgenden Tabellen ist jeweils der Durchschnitt von zehn gemessenen Werten angegeben. Da die Anfangsdehnung der Separatoren aus Prozeßgründen schwanken kann, wurden die absoluten Dehnungen auf die Anfangsdehnung normiert:

$$\frac{\text{absolute Dehnung nach } x \text{ h Perox Test in } \%}{\text{absolute Dehnung nach } 0 \text{ h Perox Test in } \%} \times 100 = \text{relative Dehnung nach } x \text{ h Perox Test}$$

- 16 -

In den Beispielen 2 bis 7 wurden Separatorblätter der Größe 160 x 300 mm einseitig mit einer ethanolischen Lösung von 1-Dodecanol beschichtet, so daß sich nach dem Trocknen 0,7 bis 7,1 Gew.-% 1-Dodecanol auf dem Blatt befanden. In den Beispielen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, alle Gewichtsprozentangaben auf die Masse des Separators nach der Extraktion. Als Vergleich diente ein unbehandelter Separator (Beispiel 1). In den Beispielen 1 bis 7 betrug das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer jeweils 2,6.

Die mit dem Additiv bestrichenen Separatoren wurden dem oben beschriebenen Oxidationstest unterzogen. Die mit 1-Dodecanol beschichteten Separatoren zeigten nach Testende eine wesentliche höhere Restdehnung als der unbehandelte Separator (siehe Tabelle 1). Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse belegen, daß 1-Dodecanol auch unter extremen Testbedingungen (80 °C, H₂O₂) schon in geringen Konzentrationen eine verbesserten Schutz des Separators gegenüber oxidativer Zerstörung gewährleistet.

- 17 -

Tabelle 1

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit 1-Dodecanol
(Oxidationstest)**

| | Beispiel | | | | | | |
|------------------------------|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1*) | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Additivmenge [Gew.-%] | 0 | 0,7 | 1,4 | 2,1 | 2,8 | 3,5 | 7,1 |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung [%] | | | | | | |
| 0 h | 263 | 269 | 282 | 266 | 271 | 267 | 291 |
| 20 h | 152 | 186 | 234 | 235 | 233 | 252 | 272 |
| 40 h | 108 | 156 | 204 | 181 | 197 | 249 | 254 |
| 72 h | 0 | 46 | 82 | 112 | 135 | 234 | 247 |
| | Relative Dehnung [%] | | | | | | |
| 72 h | 0 | 17 | 29 | 42 | 50 | 88 | 85 |

*) Vergleichsbeispiel

Beispiel 8:

Untersuchung von Separatoren mit 1-Dodecanol im Batterietest

Analog zu den Beispielen 2 bis 7 wurden Separatoren mit 3,5 Gew.-% 1-Dodecanol beschichtet. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer betrug 2,2, der Ölgehalt 12 Gew.-%. Als Vergleich dienten unbehandelte Separatoren. Die Separatoren wurden in einer Blei/Schwefelsäurebatterie getestet. Hierzu wurden Batteriezellen aus antimonhaltigen positiven Platten und negativen Blei-Calcium-Platten (fünf positive und vier negative Platten pro Zelle) mit einer Gesamtkapazität von 36 Ah/Zelle zusammengesetzt. Drei Zellen waren mit den Dodecanol-beschichteten Separatoren ausgerüstet, die übrigen drei Zellen mit den unbehandelten Separatoren. Die Batterie wurde bei 50 °C einem ver-

- 18 -

schärften Haltbarkeitstest gemäß DIN 43539 Teil 2 Entwurf 10/1980 unterworfen. Anschließend wurden die Zellen geöffnet und die Dehnung der Separatoren im Taschenbereich und in der Faltkante bestimmt.

Die Ergebnisse des Batterietests sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese zeigen, daß das verwendete Additiv auch unter praxisnahen Bedingungen eine deutliche Verbesserung des Schutzes des Separators vor oxidativen Angriffen bietet.

Tabelle 2

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit 1-Dodecanol
(Batterietest)

| | Separator ohne Additiv*) | | Separator mit 3,5 Gew.-% 1-Dodecanol | |
|-------------------|--------------------------------|-----------|---|-----------|
| | vor Test | nach Test | vor Test | nach Test |
| Meßstelle | Absolute Dehnung [%]**) | | | |
| im Taschenbereich | 493 ± 42 | 357 ± 46 | 513 ± 39 | 551 ± 49 |
| in der Faltkante | 493 ± 42 | 316 ± 24 | 513 ± 39 | 429 ± 33 |
| | Relative CMD Dehnung**) | | | |
| im Taschenbereich | 100 % | 72 % | 100 % | 107 % |
| in der Faltkante | 100 % | 64 % | 100 % | 84 % |

*) Vergleich

**) gemessen nach 264 Testzyklen

Beispiele 9 - 11:

Verwendung von Fettalkoholen als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Analog zu den Beispielen 1 bis 7 wurden Separatoren mit alkoholischen Lösungen von 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol und 1-Octadecanol einseitig beschichtet. Nach dem Trocknen befand sich je-

weils eine Menge von 3,5 Gew.-% des Additivs auf dem Separator. Die Separatoren wurden dem bei den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen Oxidationstest unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Separatoren, welche mit höhermolekularen Fettalkoholen beschichtet sind, zeigen im Vergleich zu dem unbehandelten Separator (Beispiel 1) ebenfalls eine deutlich verbesserte Oxidationsstabilität.

Tabelle 3

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit Fettalkoholen
(Oxidationstest)**

| | Beispiel | | | |
|------------------------------|----------------------|----------------|---------------|---------------|
| | 6 | 9 | 10 | 11 |
| Additiv | 1-Dodecanol | 1-Tetradecanol | 1-Hexadecanol | 1-Octadecanol |
| Additivmenge [Gew.-%] | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung [%] | | | |
| 0 h | 267 | 271 | 271 | 268 |
| 20 h | 252 | 265 | 274 | 261 |
| 40 h | 249 | 238 | 240 | 238 |
| 72 h | 234 | 212 | 218 | 201 |
| | Relative Dehnung [%] | | | |
| 72 h | 88 | 78 | 80 | 75 |

Beispiele 12 - 14:

Vergleich der antioxidativen Wirkung von Prozeßöl und Dodecanol

Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, daß sich die Oxidationsbeständigkeit von Separatoren durch eine Erhöhung des Gehalts an Prozeßöl verbessern läßt. In einem Vergleichsversuch

- 20 -

wurde der Einfluß des Ölgehalts auf die Oxidationsstabilität mit der Wirkung einer gleichen Menge eines erfindungsgemäßen Additivs (1-Dodecanol) verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. Es ist zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Additiv eine sehr viel deutlichere Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit ergibt. Herstellung der Separatoren und Durchführung des Tests erfolgten wie bei den Beispielen 1 bis 7 beschrieben. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer betrug 2,4. Das Öl wurde jeweils bis zu dem in der Tabelle angegebenen Gehalt extrahiert.

Tabelle 4

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit 1-Dodecanol
und Erhöhung des Ölgehalts (Oxidationstest)**

| Beispiel | 12*) | 13*) | 14 |
|------------------------------|----------------------|------|-----------------------------|
| Additiv | ohne | ohne | 1-Dodecanol (3,5 Gew.-%) |
| Ölgehalt [Gew.-%] | 12.4 | 15.4 | 11.2 |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung [%] | | |
| 0 h | 407 | 431 | 419 |
| 20 h | 313 | 370 | 406 |
| 40 h | 218 | 346 | 388 |
| 72 h | 99 | 204 | 326 |
| 96 h | 0 | 77 | 218 |
| | Relative Dehnung [%] | | |
| 96 h | 0 | 18 | 52 |

*) Vergleichsbeispiel

Beispiele 15 - 18:

Verwendung von alkoxylierten Alkoholen als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

- 21 -

Analog zu den Beispielen 1 bis 7 wurden Separatoren mit alkox-
ylierten Alkoholen behandelt und anschließend dem Oxidationstest
unterworfen. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer
betrug 2,6. Es wurden Verbindungen der allgemeinen Formel R^2 -
(OC₂H₄)_p-OH untersucht, wobei R^2 und p die in der Tabelle 5 ange-
gebene Bedeutung haben. Die in Tabelle 5 zusammengestellten Er-
gebnisse zeigen, daß die Additionsprodukte von Ethylenoxid an
langkettige Alkohole die Oxidationsbeständigkeit von Batteriese-
paratoren deutlich verbessern können.

Tabelle 5

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit
Fettalkoholethoxylaten (Oxidationstest)

| | Beispiel | | | | | |
|--|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 1*) | 6 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Additiv: R^2 -(OC ₂ H ₄) _p -OH | | | | | | |
| R^2 | C ₁₂ | C ₁₂ | C ₁₂ | C _{16/18} | C _{16/18} | C _{16/18} |
| p | - | - | 2 | 2 | 5 | 11 |
| Additivmenge [Gew.-%] | 0 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung [%] | | | | | |
| 0 h | 263 | 267 | 281 | 292 | 279 | 284 |
| 20 h | 152 | 252 | 246 | 242 | 279 | 257 |
| 40 h | 108 | 249 | 224 | 260 | 227 | 234 |
| 72 h | 0 | 234 | 145 | 212 | 159 | 84 |
| | Relative Dehnung [%] | | | | | |
| 72 h | 0 | 88 | 52 | 73 | 57 | 30 |

*) Vergleichsbeispiel

Beispiel 19:

Verwendung von Phthalsäureestern als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Analog zu den Beispielen 1 bis 7 wurden Separatoren hergestellt und deren Ölgehalt durch Extraktion mit Hexan auf 12 Gew.-% eingestellt. Das Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer betrug 2,2. Abweichend zu den Beispielen 1 bis 7 wurde dem Hexanbad zur Behandlung der erfindungsgemäßen Separatoren jedoch 1 bzw. 2 Gew.-% Stearylphthalat zugesetzt. Die Separatoren wurden im Anschluß an die Extraktion aus dem Bad entfernt und nach dem Abtropfen bei Zimmertemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen enthielten die Separatoren 1 bzw. 2 Gew.-% Stearylphthalat. Gemäß Tabelle 6 wird durch Stearylphthalat ein wirksamer Schutz des Separators gegen vorzeitige Oxidation erzielt. Stearylphthalat wird durch die Batteriesäure zu Phthalsäure und Octadecanol, einem erfindungsgemäß geeigneten Additiv, gespalten.

Tabelle 6

Oxidationsbeständigkeit von Separatoren nach Behandlung mit Stearylphthalat (Oxidationstest)

| Additiv | ohne | Stearylphthalat | |
|---------------------------|------------------|-----------------|----------|
| | | 1 Gew.-% | 2 Gew.-% |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung | | |
| | 0 h | 498 | 512 |
| | 72 h | 78 | 251 |
| 72 h | Relative Dehnung | | |
| | 16 | 42 | 49 |

Beispiel 20 - 26:

Verwendung von Polyacrylaten als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

5 Auf der Basis von Polyethylen (UHMWPE) und amorphem Siliciumdioxid wurden analog zu den Beispielen 1 bis 7 Batterieseparatoren mit einem Gewichtsverhältnis von Füllstoff zu Polymer von 2,2 hergestellt. Anders als bei den Beispielen 1 bis 7 wurde dem Separatormaterial vor der Extrusion jedoch Polyacrylsäure bzw. 10 das Natriumsalz der Polyacrylsäure zugesetzt, die nach der Extraktion im Separator vorhandenen Mengen an Polyacrylsäure sind in Tabelle 7 angegeben. Anschließend wurden die Separatoren dem Oxidationstest unterworfen. Die in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß Salze der Polyacrylsäure einen wirksamen Schutz der Separatoren vor vorzeitiger Oxidation ermöglichen. Im 15 Gegensatz dazu war freie Polyacrylsäure praktisch wirkungslos. Die Ergebnisse zeigen auch, daß Polyacrylsäuren bei der Extraktion nicht aus dem Separator ausgewaschen werden.

- 24 -

Tabelle 7

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren mit Polyacrylsäure
(Oxidationstest)**

| Beispiel | 20*) | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26*) |
|------------------------------------|----------------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Additiv | ohne | Polyacrylsäure | | | | | |
| Mittleres Molekulargewicht [g/mol] | -- | 1.200 | 4.000 | 8.000 | 15.000 | 30.000 | 100.000 |
| Form | -- | Salz**) | Salz**) | Salz**) | Salz**) | Salz**) | Säure |
| K-Wert***) | -- | 15 | 25 | 30 | 40 | 50 | 80 |
| Konzentration [Gew.-%] | -- | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung [%] | | | | | | |
| 0 h | 508 | 522 | 468 | 530 | 499 | 504 | 447 |
| 20 h | 420 | 446 | 413 | 410 | 456 | 485 | 418 |
| 40 h | 303 | 427 | 394 | 413 | 450 | 457 | 211 |
| 72 h | 21 | 333 | 273 | 240 | 244 | 224 | 16 |
| | Relative Dehnung [%] | | | | | | |
| 72 h | 4 | 64 | 58 | 45 | 49 | 44 | 4 |

*) Vergleichsbeispiel

**) es wurde das Na-Salz der Polyacrylsäure verwendet (vollständig neutralisierte Form)

***) Fikentsche Konstante, gemessen in einer 1-%igen, mit Natronlauge neutralisierten wäßrigen Lösung, Kenngröße zur Charakterisierung des Polymerisationsgrades und der molaren Masse

Beispiel 27 - 28:

Verwendung von Polyacrylsäurecopolymeren als Additive zur Verhinderung der vorzeitigen Oxidation von Batterieseparatoren

Analog zu den Beispielen 20 bis 26 wurden Separatoren hergestellt und getestet, die anstelle von Polyacrylsäure Polyacryl-

säurecopolymere enthielten. In Beispiel 27 wurde das Polymer Sokolan CP 10, in Beispiel Sokolan CP 10 S verwendet (beide Fa. BASF, Ludwigshafen). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt. Auch hier ergibt die Salzform der Polymere einen guten Oxidationsschutz während die Säureform praktisch wirkungslos ist.

Tabelle 8

**Oxidationsbeständigkeit von Separatoren mit Polyacrylsäurecopolymeren
(Oxidationstest)**

| Beispiel | 23*) | 27 | 28 |
|------------------------------------|----------------------|-------------------------|-------|
| Additiv | ohne | Polyacrylsäurecopolymer | |
| Mittleres Molekulargewicht [g/mol] | -- | 4.000 | 4.000 |
| Form | -- | Salz**) | Säure |
| Konzentration [Gew.-%] | -- | 2,0 | 2,0 |
| Dauer des Oxidationstests | Absolute Dehnung [%] | | |
| 0 h | 508 | 521 | 556 |
| 20 h | 420 | 465 | 506 |
| 40 h | 303 | 433 | 375 |
| 72 h | 21 | 279 | 43 |
| | Relative Dehnung [%] | | |
| 72 h | 4 | 54 | 8 |

*) Vergleichsbeispiel

**) es wurde das Na-Salz der Polyacrylsäure verwendet (vollständig neutralisierte Form)

Patentansprüche

1. Batterieseparator auf Basis von thermoplastischem, ultrahochmolekularem Polyolefin mit einem mittleren gewichtsmäßigen Molekulargewicht von mindestens 300.000, dadurch gekennzeichnet, daß er bezogen auf die Summe der Massen von Füllstoff und Polyolefin 10 bis 100 Gew.-% Polyolefin und 0 bis 90 Gew.-% Füllstoff, und bezogen auf die Masse des Separators 5 bis 35 Gew.-% Öl und 0,5 bis 5,0 Gew.-% einer Verbindung gemäß der Formel (I)



enthält, in der

R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

R^1 H, $-(CH_2)_k COOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k - SO_3 M^{x+}_{1/x}$ ist, wobei k 1 oder 2 ist,

M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben,

n 0 oder 1 ist,

m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und

x 1 oder 2 ist,

wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen in der Verbindung gemäß Formel (I) im Bereich von 1:1,5 bis 1:30 liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können.

2. Batterieseparator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthält, in der R ein Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 180 Kohlenstoffatomen ist, der durch 1 bis 60 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,

n 1 ist,
m 0 ist und
x 1 oder 2 ist.

3. Batterieseparator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Kohlenwasserstoffrest der Formel $R^2 - [(OC_2H_4)_p (OC_3H_6)_q] -$ ist, in der R^2 ein Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, p eine ganze Zahl von 0 bis 30 ist und/oder q eine ganze Zahl von 0 bis 30 ist.
4. Batterieseparator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß p eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und q eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.
5. Batterieseparator nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe von p und q kleiner oder gleich 10 ist.
6. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß $R^1 H$ ist.
7. Batterieseparator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Verbindung gemäß der Formel (I) enthält, in der R ein Alkanrest mit 20 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist, M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben,
n 0 ist,
m eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und
x 1 oder 2 ist.
8. Batterieseparator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R ein Alkanrest mit 50 bis 750 Kohlenstoffatomen ist.

9. Batterieseparator nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung gemäß Formel (I) eine Poly(meth)acrylsäure ist, deren Säuregruppen zumindest teilweise neutralisiert sind.
10. Batterieseparator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 40 % der Säuregruppen der Poly(meth)acrylsäure neutralisiert sind.
11. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß M Li^+ , Na^+ oder K^+ ist.
12. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylsäure eine mittlere molare Masse M_v von 1.000 bis 100.000 g/mol aufweist.
13. Batterieseparator nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Komponente enthält, die bei bestimmungsgemäßem Gebrauch des Separators eine der in den Ansprüchen 1 bis 12 genannten Verbindung bilden kann.
14. Blei-Schwefelsäure-Akkumulator mit mindestens zwei entgegengesetzt geladenen Elektrodenplatten, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens einen Batterieseparator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 enthält.
15. Verfahren zur Herstellung eines Batterieseparators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einen Batterieseparator eine Verbindung mit der Formel (I) oder eine Lösung einer Verbindung mit der Formel (I) aufbringt und man den Separator anschließend gegebenenfalls trocknet.
16. Verfahren zur Herstellung eines Batterieseparators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man eine homogene Mischung von thermoplastischem Polymer,

- 29 -

mindestens einer Verbindung mit der Formel (I) und gegebenenfalls Füllstoff und weiteren Zusatzstoffen herstellt, diese zu einem bahnförmigen Material formt und man gegebenenfalls anschließend einen oder mehrere der weiteren Zusatzstoffe entfernt.

17. Verwendung einer Verbindung mit der Formel (I) zur Herstellung von Batterieseparatoren.
18. Verwendung einer Verbindung mit der Formel (I) zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von thermoplastischen Polymeren oder Batterieseparatoren.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



OCT 01 2004



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/088380 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 2/16**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/003639

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2003 (08.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 418.5 12. April 2002 (12.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **DARAMIC, INC.** [US/US]; 4838 Jenkins Avenue,
North Charleston, SC 29406 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DEITERS, Jörg**
[DE/DE]; Helgolandstrasse 37, 22846 Norderstedt (DE).
IHMELS, Klaus, Heinrich [DE/DE]; Meerweinstrasse
13, 22303 Hamburg (DE).

(74) Anwälte: **MUTH, Heinz-Peter** usw.; Uexküll & Stolberg,
Beselerstrasse 4, 22607 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 25. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BATTERY SEPARATOR WITH IMPROVED OXIDATION STABILITY

(54) Bezeichnung: BATTERIESEPARATOR MIT VERBESSERTER OXIDATIONSSTABILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic polymer-based battery separator, which contains a compound of formula $R(OR^1)_n(COOM^{x+}_{1/x})_m$. In said formula, R represents a non-aromatic hydrocarbon group comprising between 10 and 4,200 carbon atoms, which can be interrupted by oxygen atoms, R^1 represents H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ or $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$, whereby k stands for 1 or 2, M represents an alkali or earth alkaline metal ion, H^+ or NH_4^+ , whereby not all variables of M are defined simultaneously as H^+ , n stands for 0 or 1, m stands for 0 or a whole number from 10 to 1,400 and x stands for 1 or 2. The ratio of oxygen atoms to carbon atoms in the compound according to the aforementioned formula ranges between 1:1.5 and 1:30 and n and m cannot simultaneously represent zero.

(57) Zusammenfassung: Batterieseparator auf Basis von thermoplastischem Polymer, der eine Verbindung gemäss der Formel $R(OR^1)_nCOOM^{x+}_{1/x}_m$ enthält, in der R ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 4200 Kohlenstoffatomen ist, der durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, R^1 H, $-(CH_2)_kCOOM^{x+}_{1/x}$ oder $-(CH_2)_k-SO_3M^{x+}_{1/x}$ ist, wobei k 1 oder 2 ist, M ein Alkali- oder Erdalkalimetallion, H^+ oder NH_4^+ ist, wobei nicht alle Variablen M gleichzeitig die Bedeutung H^+ haben, n 0 oder 1 ist, m 0 oder eine ganze Zahl von 10 bis 1400 ist und x 1 oder 2 ist, wobei das Verhältnis von Sauerstoffatomen zu Kohlenstoffatomen in der Verbindung gemäss der obengenannten Formel im Bereich von 1:1,5 bis 1:30 liegt und wobei n und m nicht gleichzeitig null sein können.

WO 2003/088380 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/03639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | US 5 246 798 A (YAACOU B CLAUDIA M) 21 September 1993 (1993-09-21) cited in the application column 2, line 55 - line 59 column 2, line 65 - column 3, line 14 column 3, line 38 - column 4, line 48 column 5, line 4 - line 18 column 4, line 29 - line 53 example 2 claims 1-7, 9-13, 15, 16, 18 | 1-6, 13-18 |
| A | US 4 778 601 A (YEN LARRY Y ET AL) 18 October 1988 (1988-10-18) das ganze Dokument | 1-18 |
| A | EP 0 618 629 A (GRACE W R & CO) 5 October 1994 (1994-10-05) das ganze Dokument | 1-18 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C:

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, H

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **18 PARTIAL**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

**SEE SUPPLEMENTARY SHEET FURTHER INFORMATION
PCT/ISA/210**

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box I.2

Claim 18 (in part)

The current Claim 18 relates to the use of a compound of formula (I) for improving the oxidation resistance of battery separators and thermoplastic polymers, characterised in each case by a desirable characteristic or property, namely improved oxidation resistance. The claim therefore encompasses both battery separators and thermoplastic polymers that have this characteristic or property, and yet the application only provides support in the description (PCT Article 5) for battery separators. In the present case, part of the claim lacks the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Moreover, the claim also lacks the requisite clarity (PCT Article 6) since it attempts to define the product in terms of the result which it is desired to achieve. This lack of clarity too is such that it is impossible to carry out a meaningful search covering the entire scope of protection sought. The search was therefore directed to the part of the claim that appear to be clear, supported and disclosed in the above sense, that is the part relating to the use of a compound of formula (I) for improving the oxidation resistance of battery separators.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/03639

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5246798 | A | 21-09-1993 | DE 3922160 A1 | 10-01-1991 |
| | | | AU 617058 B2 | 14-11-1991 |
| | | | AU 5796690 A | 10-01-1991 |
| | | | BR 9004080 A | 25-02-1992 |
| | | | CA 2020539 A1 | 07-01-1991 |
| | | | DE 59005798 D1 | 30-06-1994 |
| | | | EP 0409363 A2 | 23-01-1991 |
| | | | ES 2055310 T3 | 16-08-1994 |
| | | | JP 3064856 A | 20-03-1991 |
| | | | NZ 234229 A | 26-07-1991 |
| US 4778601 | A | 18-10-1988 | EP 0197996 A1 | 22-10-1986 |
| | | | JP 2727296 B2 | 11-03-1998 |
| | | | JP 7048471 A | 21-02-1995 |
| | | | JP 7017782 B | 01-03-1995 |
| | | | JP 62500385 T | 19-02-1987 |
| | | | WO 8602282 A1 | 24-04-1986 |
| | | | US 4828772 A | 09-05-1989 |
| EP 0618629 | A | 05-10-1994 | US 5362581 A | 08-11-1994 |
| | | | US 5389433 A | 14-02-1995 |
| | | | US 5389463 A | 14-02-1995 |
| | | | US 5346788 A | 13-09-1994 |
| | | | US 5362582 A | 08-11-1994 |
| | | | EP 0618629 A1 | 05-10-1994 |
| | | | JP 6302314 A | 28-10-1994 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Anmeldeamt
PCT/EP 03/03639

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 5 246 798 A (YAACOU B CLAUDIA M) 21. September 1993 (1993-09-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 59 Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 14 Spalte 3, Zeile 38 - Spalte 4, Zeile 48 Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 18 Spalte 4, Zeile 29 - Zeile 53 Beispiel 2 Ansprüche 1-7, 9-13, 15, 16, 18 | 1-6, 13-18 |
| A | US 4 778 601 A (YEN LARRY Y ET AL) 18. Oktober 1988 (1988-10-18) das ganze Dokument | 1-18 |
| A | EP 0 618 629 A (GRACE W R & CO) 5. Oktober 1994 (1994-10-05) das ganze Dokument | 1-18 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Götz, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/03639

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
 weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. **18...partial**
 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
 siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
 weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 18 partial

Der geltende Patentanspruch 18 bezieht sich auf die Verwendung einer Verbindung mit der Formel (I) zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Batterieseparatoren und thermoplastischen Polymeren, jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit. Der Patentanspruch umfasst daher sowohl Batterieseparatoren als auch thermoplastische Polymere, die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für Batterieseparatoren liefert. Im vorliegenden Fall fehlt einem Teil des Patentanspruchs die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt dem Patentanspruch auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Produkt über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Verwendung einer Verbindung mit der Formel (I) zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von Batterieseparatoren.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03639

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5246798 A | 21-09-1993 | DE 3922160 A1 | 10-01-1991 |
| | | AU 617058 B2 | 14-11-1991 |
| | | AU 5796690 A | 10-01-1991 |
| | | BR 9004080 A | 25-02-1992 |
| | | CA 2020539 A1 | 07-01-1991 |
| | | DE 59005798 D1 | 30-06-1994 |
| | | EP 0409363 A2 | 23-01-1991 |
| | | ES 2055310 T3 | 16-08-1994 |
| | | JP 3064856 A | 20-03-1991 |
| | | NZ 234229 A | 26-07-1991 |
| US 4778601 A | 18-10-1988 | EP 0197996 A1 | 22-10-1986 |
| | | JP 2727296 B2 | 11-03-1998 |
| | | JP 7048471 A | 21-02-1995 |
| | | JP 7017782 B | 01-03-1995 |
| | | JP 62500385 T | 19-02-1987 |
| | | WO 8602282 A1 | 24-04-1986 |
| | | US 4828772 A | 09-05-1989 |
| EP 0618629 A | 05-10-1994 | US 5362581 A | 08-11-1994 |
| | | US 5389433 A | 14-02-1995 |
| | | US 5389463 A | 14-02-1995 |
| | | US 5346788 A | 13-09-1994 |
| | | US 5362582 A | 08-11-1994 |
| | | EP 0618629 A1 | 05-10-1994 |
| | | JP 6302314 A | 28-10-1994 |